

10/553293



**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 17 418.4

REC'D 10 MAY 2004

Anmeldetag: 15. April 2003

WIPO PCT

Anmelder/Inhaber: InnoGEL AG, 6301 Zug/CH

Bezeichnung: Polymer-Netzwerke

IPC: C 08 J, C 08 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. April 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident

Im Auftrag

Siegel

Polymer-Netzwerke

Die vorliegende Erfindung betrifft Polymermischungen enthaltend ein erstes Polymer P(i) und mindestens ein zweites kristallisierfähiges Polymer P(j), das aus denselben Monomereinheiten aufgebaut ist wie das erste Polymer, jedoch einen deutlich geringeren Polymerisationsgrad aufweist, wobei die Herstellungsbedingungen und die Strukturparameter (Polymerisationsgrad, Verzweigungsgrad, Länge der Verzweigungen et.) des ersten Polymers und des vorzugsweise linearen, mindestens einen zweiten Polymer, so aufeinander abgestimmt sind, dass bei der Herstellung der Polymermischung mindestens das zweite Polymer Ordnungsstrukturen wie etwa Kristallite bildet und diese Ordnungsstrukturen, beispielsweise durch Heterokristallisation mit Makromolekülen oder Sequenzen von Makromolekülen des ersten Polymers als Vernetzungspunkte eines zwei oder dreidimensionalen Netzwerks wirken. Das erste Polymer P(i) kann grundsätzlich ein beliebiges synthetisches Polymer sein, während das zweite Polymer P(j) sowohl synthetischen als auch natürlichen Ursprungs sein kann.

Stand der Technik

Gele können in chemisch und in physikalisch vernetzte Gele unterschieden werden. Chemisch vernetzte Gele werden durch Valenzbindungen zwischen Polymeren gebildet, während die Verknüpfungspunkte von physikalisch vernetzten Gelen aus Ordnungsstrukturen wie beispielsweise Kristalliten bestehen. Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf physikalisch vernetzte Gele, d.h. zur Bildung ihrer Vernetzungspunkte werden keine Valenzbindungen neu geknüpft.

Gele oder Polymernetzwerke weisen ein vielseitig variierbares Eigenschaftsprofil auf, das sich insbesondere in der Natur als ein ausserordentlich erfolgreiches Strukturprinzip erweist. Der menschliche Körper beispielsweise besteht grossteils aus komplexen Gelstrukturen, dies sind beispielsweise Organe, Muskeln, das Gehirn, Knorpel, Bandscheiben, der Glaskörper des Auges und die Haut. Dabei handelt es sich um Hydro-

Gele, d.h. dreidimensionale Netzwerke bestehend aus einer Vielzahl von Komponenten, enthaltend bis rund 80% Wasser.

Weiter sind Gele bekannt basierend auf physikalisch vernetzten Hydrocolloiden und Polysacchariden wie Agar, Carrageenan, Alginat, Gelatine, Guar, Pektin oder Stärke. Auch bei diesen Gelen handelt es sich um physikalische Netzwerke, die zumindest während der Ausbildung des Netzwerks hohe Wasser- bzw. Weichmachergehalte aufweisen. Diese hohen Weichmachergehalte sind im allgemeinen notwendig, um eine ausreichende Mobilität der Hydrocolloide, die steife Makromoleküle sind und sehr hohe Molekulargewichte aufweisen, zu gewährleisten. Eine ausreichende Mobilität der Makromoleküle ist eine Bedingung zum Aufbau von Netzwerken. Bei tiefen Weichmachergehalten können mit den meisten Hydrocolloiden und Polysacchariden keine nutzbaren Netzwerke mehr erhalten werden.

Auch synthetische Polymere können physikalisch vernetzte Gele, d.h. eine dreidimensionale Netzwerkstruktur ausbilden. Bei teilkristallinem Polyethylen beispielsweise sind verschiedene kristalline Bereiche durch Makromoleküle, die an mindestens zwei verschiedenen kristallinen Bereichen beteiligt sind, miteinander verbunden. Je länger ein Polyethylen-Makromolekül ist, umso grösser ist die Wahrscheinlichkeit, dass solche Verknüpfungen beim Abkühlen der thermoplastischen Schmelze entstehen. Ein Teil der ausserordentlichen mechanischen Eigenschaften von UHMWPE (ultrahigh-molecular-weight-polyethylene) mit einem Molekulargewicht von rund 500'000 g/mol sind auf die Netzwerkstruktur entsprechender Formteile zurückzuführen. Allerdings besteht hier die Problematik, dass die Viskosität einer Polyethylen-Schmelze wie auch von Polymer-Schmelzen allgemein, mit dem Molekulargewicht überproportional zunimmt. Deshalb ist die Verarbeitung von Polymeren, wobei der Grossteil der Verarbeitungsverfahren eine Polymer-Schmelze voraussetzen, mit hohen und sehr hohen Molekulargewichten erschwert, bei höchsten Molekulargewichten sogar verunmöglich. Es ist deshalb von allgemeinem Interesse, möglichst hochvernetzte Polymernetzwerke zu erzeugen und dabei gleichzeitig eine gute Verarbeitbarkeit der Schmelze zu gewährleisten.

Beschreibung der Erfindung

Der vorliegenden Erfindung liegt folgende Aufgabenstellung zugrunde:

1. Die Herstellung von physikalisch vernetzten Polymer-Netzwerken, die infolge einer höheren Netzwerkdichte gegenüber vergleichbaren Polymeren verbesserte mechanische Eigenschaften aufweisen wie beispielsweise ein höherer E-Modul, eine höhere Festigkeit und eine höhere Abriebfestigkeit.
2. Die gleichzeitige Verbesserung der Verarbeitbarkeit von Polymerschmelzen durch eine Reduktion der Schmelz-Viskosität.
3. Die Möglichkeit zur thermoplastischen Verarbeitung von Polymeren, die infolge ihres hohen Molekulargewichts und/oder der Steifigkeit der Makromoleküle bisher nicht thermoplastisch verarbeitet werden konnten, beispielsweise durch Sinterung zu Formteilen geformt werden müssen (PTFE, UHMWPE)
4. Einstellung einer kontrollierten Netzwerkdichte.
5. Erhöhung der Kristallisationsgeschwindigkeit

Die Lösung der Aufgabe basiert auf der Beobachtung, dass durch Mischung eines ersten Polymers P(i) mit hohem Molekulargewicht in der Lösung oder in der Schmelze mit einem zweiten Polymer P(j), das aus denselben Monomereinheiten aufgebaut, also homolog ist und gewisse strukturelle Voraussetzungen erfüllt, jedoch einen vergleichsweise sehr geringen Polymerisationsgrad aufweist, Mischungen erhalten werden können, deren Viskosität gegenüber der Viskosität von P(i) deutlich reduziert wird, wodurch die Verarbeitung erleichtert wird, während die Kristallisationsgeschwindigkeit infolge des geringen Molekulargewichts von P(j) erhöht wird und physikalisch vernetzte Netzwerke erhalten werden, wobei die Netzwerkdichte durch das gut kristallisierende Polymer P(j) erhöht wird und insbesondere Mischkristallite gebildet werden, welche als elastisch aktive Netzwerkelemente des Netzwerks wirken.

In Folge davon können bei Verbesserung der Verarbeitbarkeit des Polymers P(i) in Mischung mit P(j) gleichzeitig durch die erhöhte Netzwerkdichte (wobei sowohl eine grös-

sere Anzahl von elastisch aktiven Netzwerkelementen, als auch eine grössere Zahl von Verbindungen zwischen diesen Netzwerkelementen erhalten wird) verbesserte mechanische Eigenschaften erhalten werden. Erstaunlicherweise konnten im Vergleich mit P(j) höhere E-Moduli, höhere Festigkeiten und gleichzeitig höhere Zähigkeiten erhalten werden, während die Bruchdehnung je nach eingesetztem P(j) etwa konstant blieb, geringfügig zunahm oder geringfügig abnahm. Dieses Resultat ist umso bedeutungsvoller, als im Allgemeinen eine Verbesserung von E-Modul und Festigkeit mit einer Reduktion der Zähigkeit und der Bruchdehnung verbunden ist. Dies ist eine grundlegende Gesetzmässigkeit, Ausnahmen davon sind sehr selten. Weiterhin ist von Bedeutung, dass typische Polymere P(j), die diesen in vielerlei Hinsicht vorteilhaften Effekt ermöglichen, im Allgemeinen preislich günstiger sind als P(i), d.h. die verschiedenen Vorteile, die sich aus einer geeigneten Mischung von P(i) und P(j) ergeben sind gleichzeitig bezüglich der Rohstoffkosten mit einer Verbilligung verbunden. Die Einstellung einer kontrollierten Netzwerkdichte ist von allgemeinem Interesse, da die Eigenschaften stark von der Netzwerkdichte abhängen. Von besonderer Wichtigkeit ist dies für analytische Anwendungen der Netzwerke. Die Einstellung einer erwünschten Netzwerkdichte kann durch die Auswahl spezifischer Polymere P(i) und P(j), durch das mengenmässige Verhältnis dieser Komponenten und durch die Verarbeitungsbedingungen beeinflusst werden.

Naturgemäss bewirkt das Beimischen von niedermolekularen Polymeren P(j) zu hochmolekularem P(i), dass die Viskosität der Polymerschmelze deutlich erniedrigt wird. Dies wird dadurch verständlich, dass die Moleküle oder Makromoleküle P(j) typische Weichmacher und sogar Lösungsmittel von P(i) sind. Weiter ist zu erwarten, dass durch diesen Zusatz eines Weichmachers, die Festigkeit und die Steifigkeit (E-Modul) der Mischung entsprechend reduziert wird. In den allermeisten Fällen ist es auch so, dass, wenn ein fester Stoff mit einem weichen Stoff gemischt wird, die Mischung gegenüber dem festen Stoff weniger fest ist. Dieses Verhalten ist zu erwarten. Die vorliegende Erfindung beschreibt und nutzt jedoch genau den umgekehrten Effekt. Für eine Mischung von beispielsweise Polyethylen mit Wachs, das gegenüber PE eine rund 100 mal geringere Festigkeit und Bruchdehnung aufweist, ist eine entsprechende Reduktion der Festigkeit, der Steifigkeit und der Bruchdehnung der Mischung zu erwarten. Erstaunlicherweise gelang es jedoch abgesehen von der Reduktion der Schmelzviskosität genau den umgekehrten Effekt zu erhalten. Notwendig hierzu ist, dass P(i) und insbesondere P(j)

gewisse strukturelle Voraussetzungen erfüllen, d.h. die Strukturgrößen von P(i) und P(j) müssen so ausgewählt und aufeinander abgestimmt werden, dass nach dem Mischvorgang beim Abkühlen synergistische Wechselwirkungen und synergistische Strukturen, d.h. Netzwerke entstehen, wobei die Makromoleküle des ersten Polymers P(i) mit den Molekülen des homologen zweiten Polymers P(j) durch Mischkristallite miteinander physikalisch verknüpft sind. Dies bedeutet einerseits, dass mindestens P(j) gut kristallisierbar sein muss. Andererseits bildet P(i) bei der Kristallisation aus der Lösung typischerweise Lamellenkristallite mit einer Lamellendicke $Ln(i)$ und die Länge $Ln(j)$ der Polymere P(j) in der kristallisierten Form, welche meist der fully extended Konformation entspricht, muss, damit sich die beabsichtigten vorteilhaften Wechselwirkungen und Effekte ergeben, in etwa von der Größenordnung $Ln(i)$ sein. Eine eingehendere Charakterisierung von P(i) und P(j) ist in den Patentansprüchen enthalten.

Das Polymer P(i) kann grundsätzlich irgendein synthetisches Polymer sein, solange eine minimale Kristallisierbarkeit von P(i) zumindest aus der Lösung gegeben ist. Das homologe Polymer P(j) zeigt eine gute bis sehr gute Kristallisierbarkeit. Für P(i) = Polyethylen ist P(j) typischerweise ein Paraffin oder ein PE-Wachs, deshalb werden für die Erfindung nutzbare Polymere P(j) im Rahmen dieser Erfindung auch als Wachse bezeichnet.

Die Erfindung wurde beispielhaft für P(i) = Polyethylen und Polyvinylalkohol im Detail untersucht, wobei sich gezeigt hat, dass der der Erfindung zugrunde liegende Effekt auf verschiedene Polymere P(i) analog übertragbar ist.

Beispiele zu Polyethylen-Gel-Systemen

In einem Kammerkneter wurde bei Temperaturen von rund 180°C ein LDPE plastifiziert und dann verschiedene PE-Wachse oder Paraffine zu unterschiedlichen Anteilen zugemischt. Aus der Schmelze wurden Pressplatten hergestellt (100°C) und daraus für Zugversuche sowie für die Messung des MFI Proben entnommen.

In Fig. 1 ist der Einfluss des Gehalts eines PE-Wachs auf den E-Modul und den MFI von LDPE im Vergleich mit LDPE ohne Zusatz (0%) ersichtlich. Mit steigendem Anteil

an PE-Wachs steigt der E-Modul deutlich an, wobei bereits bei einem Anteil von nur 3% PE-Wachs bezogen auf die Gesamtmasse eine Steigerung des E-Moduls um einen Faktor von knapp 1.3 gemessen wurde, während der MFI um einen Faktor von rund 1.4 erhöht wurde. Mit zunehmendem Anteil an PE-Wachs steigt der E-Modul bis um einen Faktor von knapp 1.8 bei 20% PE-Wachs, während dann der MFI um gut einen Faktor von 9.5 erhöht wurde.

In Fig. 2 ist für Lupolen 1800M der Einfluss verschiedener Typen von PE-Wachsen und Paraffinen bei einem Anteil dieser Zusatzstoffe von 7% bezogen auf die Gesamtmasse auf den E-Modul und den MFI im Vergleich mit Lupolen 1800M ohne Zusatz (Ohne) wiedergegeben. Es kommt zum Ausdruck, dass je nach eingesetztem PE-Wachs oder Paraffin unterschiedliche Einflüsse auf den E-Modul und den MFI erhalten werden können.

Beispiele zu Polyvinylalkohol-Hydrogel-Systemen

In einem Kammerknetz wurde ein hochmolekularer Polyvinylalkohol (Erkol 60-98, DPn = ca. 2'000) mit 0, 7, 14 und 21% (bezogen auf den Gesamt-Polyvinylalkohol-Anteil) eines Polyvinylalkohols von niedrigem Polymerisationsgrad (Mowiol 3-98, DPn = ca. 160) bei 70% Wasseranteil und bei 95°C plastifiziert. Die dabei erhaltene hochviskose Masse wurde zu Filmen geformt und die Filme wurden mehreren freeze/thaw Zyklen unterworfen und nach jedem Zyklus bezüglich der mechanischen Eigenschaften und dem Quellvermögen analysiert. Die deutlichsten Verbesserungen gegenüber reinem Erkol 60-98 (Referenzprobe) wurden bei 14 und 21% Anteil erhalten. In Tab. 1 sind die Verbesserungsfaktoren gegenüber der Referenzprobe nach einem freeze/thaw Zyklus wiedergegeben. Nach zwei und drei Zyklen blieben die Verbesserungsfaktoren in etwa gleich.

Der E-Modul konnte um einen Faktor von 1.6 gesteigert werden, die Zähigkeit um einen Faktor von 1.4, während die Festigkeit mit einem Faktor von 1.25 verbessert wurde und die Bruchdehnung unverändert blieb. Dabei wurde der Quellgrad in Wasser um einen Faktor von 0.67 reduziert, woraus gegenüber dem Referenz-PVA-Hydrogel auf eine

deutlich erhöhte Netzwerkdichte bei den PVA-Hydrogel-Systemen geschlossen werden kann.

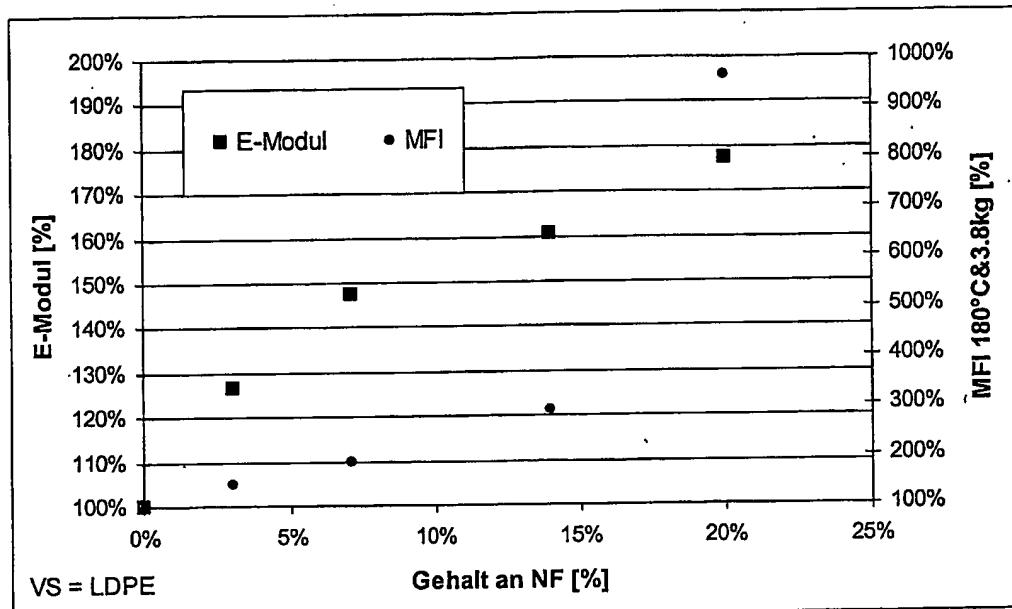


Fig. 1: PE-Gel-Systeme: Einfluss des Gehaltes an PE-Wachs (P(j),Gehalt an NF von Mischungen von PE-Wachs und LDPE (P(i))auf den E-Modul und auf den Melt-Flow-Index. Die Angaben sind relativ. 100% bezieht sich auf LDPE ohne Zusatz von PE-Wachs.

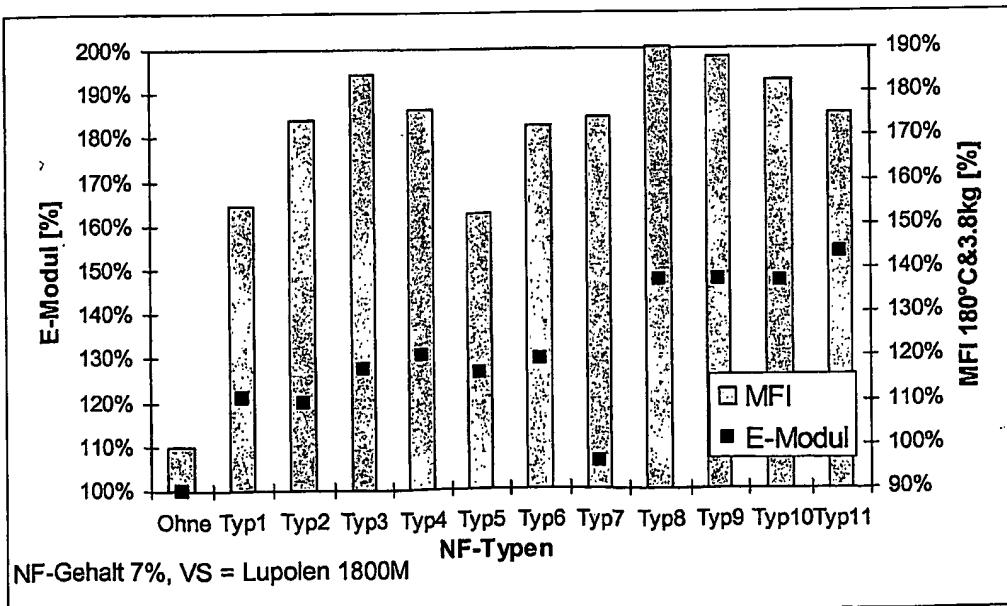


Fig. 2: PE-Gel-Systeme: Einfluss des Gehalts diverser Typen von P(j) (NF-Typen: diverse PE-Wachse, diverse Paraffine) bei einem Gehalt von 7% bezogen auf die Gesamtmasse auf den E-Modul und auf den Melt-Flow-Index. Die Angaben sind relativ. 100% bezieht sich auf Lupolen 1800M ohne Zusatz von PE-Wachs oder Paraffin.

Eigenschaften	Verbesserungsfaktor für PVA-Hydrogel-Systeme
E- Modul	1.6
Zugfestigkeit	1.25
Bruchdehnung	1.0
Zähigkeit	1.4
Quellgrad	0.67

Tabelle 1: Verbesserungsfaktoren zu verschiedenen Eigenschaften für 2-Komponenten Polyvinylalkohol-Hydrogel-Systeme basierend auf Erkol 60-98 und Mowiol 3-98 bei 70% Wassergehalt.

Patentansprüche

1. Polymermischung enthaltend ein Polymer P(i) und ein Polymer P(j) und gegebenenfalls ein Quellungsmittel für P(i) und/oder P(j), wobei
 - a) das Polymer P(i) unter geeigneten Bedingungen kristallisierfähig ist und bei der Kristallisation aus der Lösung Kristallite oder geordnete Bereiche ausbildet, deren charakteristische Grösse parallel zu den orientierten Makromolekülen $Ln(i)$ beträgt und
 - b) das Polymer P(j) unter geeigneten Bedingungen kristallisierfähig ist und die längste Sequenz bzw. die Länge der Moleküle oder Makromoleküle des Polymers P(j) in der kristallisierten Konformation eine Länge $Ln(j)$ aufweisen und
 - c) das Polymer P(j) vorwiegend aus denselben Monomereinheiten aufgebaut ist wie das Polymer P(i) wenn dieses Polymer ein Homopolymer ist, oder vorwiegend aus denselben Monomereinheiten aufgebaut ist wie mindestens eine Art von Sequenzen des Polymers P(i), wenn dieses Polymer ein Co-Polymer ist,

dadurch gekennzeichnet, dass

- d) $Ln(j) < 50Ln(i)$, vorzugsweise $< 30Ln(i)$, noch bevorzugter $< 20Ln(i)$, insbesondere $< 14Ln(i)$, am bevorzugtesten $< 7Ln(i)$, am insbesondersten $< 3Ln(i)$ und
- e) $Ln(j) > 0.05Ln(i)$, vorzugsweise $> 0.1Ln(i)$, noch bevorzugter $> 0.3 Ln(i)$, insbesondere $> 0.5Ln(i)$, am bevorzugtesten $> 0.7Ln(i)$, am insbesondersten $> 0.9Ln(i)$ und

f) die Polymere P(i) und P(j) Mischkristallite bilden, wobei diese Mischkristallite sowohl durch Makromoleküle oder Makromolekülsequenzen von Polymer P(i) als auch von Molekülen, Makromolekülen oder Makromolekülsequenzen von Polymer P(j), gebildet werden, insbesondere die Mischkristallite miteinander durch Makromoleküle oder Makromolekülsequenzen verbunden sind, somit ein zwei- oder dreidimensionales Netzwerk vorliegt.

2. Polymermischung nach Anspruch 1, enthaltend mindestens ein Polymer P(i) mit

- einer Schmelzviskosität $\eta(i)$ im Bereich von etwa 5° bis 50°C oberhalb des Schmelzbereichs, einem MFI(i),
- einem E-Modul E(i) bei Raumtemperatur,
- einer Yield-Spannung $\sigma_y(i)$ bei Raumtemperatur,
- einer Bruchspannung $\sigma_m(i)$ bei Raumtemperatur,
- einem Quellgrad Q(i) in einem typischen Quellungsmittel bei einer typischen Quelltemperatur
- und einer Kristallinität K(i) und
- mindestens ein Polymer P(j),

dadurch gekennzeichnet, dass bei vergleichbarer Verarbeitung von Polymer P(i) und einer Mischung von Polymer P(i) und Polymer P(j)

- a) für die Schmelzviskosität $\eta(i,j)$ dieser Mischung in einem Bereich von etwa 5 bis 50°C oberhalb des Schmelzbereichs bei gleicher Temperatur gilt: $\eta(i,j) < 0.9 \eta(i)$, vorzugsweise $< 0.8 \eta(i)$, noch bevorzugter $< 0.7 \eta(i)$, insbesondere $< 0.6 \eta(i)$, am bevorzugtesten $< 0.5 \eta(i)$; und/oder
- b) für den MFI(i,j) dieser Mischung gilt: $MFI(i,j)/MFI(i) > 1.1$, vorzugsweise > 1.3 , noch bevorzugter > 1.5 , insbesondere > 1.8 , am bevorzugtesten > 2.1 , wobei der MFI(i,j) bei denselben Bedingungen gemessen wurde wie MFI(i); und/oder

- c) für den E-Modul $E(i,j)$ dieser Mischung bei Raumtemperatur gilt: $E(i,j)/E(i) > 1.1$, vorzugsweise > 1.3 , noch bevorzugter > 1.5 , insbesondere > 1.7 , am bevorzugtesten > 2.0 ; und/oder
- d) für die Yield-Spannung $\sigma_y(i,j)$ dieser Mischung bei Raumtemperatur gilt: $\sigma_y(i,j)/\sigma_y(i) > 1.1$, vorzugsweise > 1.2 , noch bevorzugter > 1.3 , insbesondere > 1.4 , am bevorzugtesten > 1.5 ; und/oder
- e) für die Bruchspannung $\sigma_m(i,j)$ dieser Mischung bei Raumtemperatur gilt: $\sigma_m(i,j)/\sigma_m(i) > 1.1$, vorzugsweise > 1.2 , noch bevorzugter > 1.3 , insbesondere > 1.4 , am bevorzugtesten > 1.5 ; und/oder
- f) für den Quellgrad $Q(i,j)$ der Mischung von Polymer $P(i)$ und Polymer $P(j)$ in einem typischen Quellungsmittel für Polymer $P(i)$ bei gleicher Temperatur gilt: $Q(i,j)/Q(i) < 0.9$, vorzugsweise < 0.8 , noch bevorzugter < 0.7 , insbesondere < 0.6 , am bevorzugtesten < 0.5 ; und/oder
- g) für die Kristallinität $K(i,j)$ dieser Mischung im Vergleich mit der Kristallinität $K(i)$ von Polymer $P(i)$ bei vergleichbaren Herstellungsbedingungen gilt: $K(i,j)/K(i) > 1.1$, vorzugsweise > 1.2 , noch bevorzugter > 1.3 , insbesondere > 1.4 , am bevorzugtesten > 1.5 .

3. Polymermischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass für den Anteil $C(j,i)$ in Gew.% von $P(j)$ bezogen auf $P(i) + P(j)$ gilt:

- a) $C(j,i) > 0.5\%$, vorzugsweise $> 1\%$, noch bevorzugter $> 3\%$, insbesondere $> 5\%$, am bevorzugter $> 7\%$; und
- b) $C(j,i) < 50\%$, vorzugsweise $< 40\%$, noch bevorzugter $< 30\%$, insbesondere $< 25\%$, am bevorzugtesten $< 20\%$.

4. Polymermischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass

- a) $P(i)$ eine Zahlenmittel des Polymerisationsgrades $DPn(i) > 1'000$, vorzugsweise $> 3'000$, noch bevorzugter $> 7'000$, insbesondere $> 14'000$, am bevorzugtesten $> 20'000$ aufweist; und/oder
- b) $P(j)$ ein Zahlenmittel des Polymerisationsgrades $DPn(j) > 10$, vorzugsweise > 25 , noch bevorzugter > 50 , insbesondere > 75 , am bevorzugtesten > 100 aufweist; und/oder
- c) $P(j)$ ein Zahlenmittel des Polymerisationsgrades $DPn(j)$ von < 1000 , vorzugsweise < 700 , noch bevorzugter < 500 , insbesondere < 300 , am bevorzugtesten < 200 aufweist; und/oder
- d) $P(i)$ einen Verzweigungsgrad $V(i)$ im Bereich von $3 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-6}$ vorzugsweise von $1 \times 10^{-2} - 5 \times 10^{-6}$, noch bevorzugter von $7 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-5}$, insbesondere von $5 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-5}$, am bevorzugtesten von $3 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-4}$ aufweist; und/oder
- e) $P(i)$ eine Polydispersität $Pd(i)$ im Bereich $1 - 30$, vorzugsweise $1 - 15$, noch bevorzugter $1 - 7$, insbesondere $1 - 5$, am bevorzugtesten $1 - 3$ aufweist; und/oder
- f) $P(j)$ eine Polydispersität $Pd(j)$ im Bereich $1 - 10$, vorzugsweise $1 - 5$, noch bevorzugter $1 - 3$, insbesondere $1 - 2$, am bevorzugtesten $1 - 1.5$ aufweist.

5. Polymermischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass

- a) $P(i)$ und/oder $P(j)$ Langketten-Verzweigungen aufweisen, die einen Polymerisationsgrad $DPLn(i)$ und/oder $DPLn(j)$ von > 7 , vorzugsweise > 10 , noch bevorzugter > 15 , insbesondere > 20 , am bevorzugtesten > 30 aufweisen, wobei der Verzweigungsgrad $VL(i)$ und/oder $VL(j)$, der zu solchen Langketten-

Zweigen führt $> 10^{-6}$, vorzugsweise $> 10^{-5}$, noch bevorzugter $> 10^{-4}$, insbesondere $> 10^{-3}$, am bevorzugtesten $> 3 \times 10^{-3}$ ist, jedoch $< 3 \times 10^{-2}$ ist und/oder

- b) $P(i)$ und/oder $P(j)$ Kurzketten-Verzweigungen aufweisen mit einem Polymerisationsgrad $DPKn(i)$ und/oder $DPKn(j) < 7$, wobei der Verzweigungsgrad $VK(i)$ und/oder $VK(j)$, der zu solchen Kurzketten-Zweigen führt $< 10^{-2}$, vorzugsweise $< 10^{-3}$, noch bevorzugter $< 10^{-4}$, $< 10^{-5}$, am bevorzugtesten $< 10^{-6}$ ist; und/oder
- c) $0.3DPLn(i) < DPLn(j) < 10DPLn(i)$, vorzugsweise $0.4DPLn(i) < DPLn(j) < 7DPLn(i)$, noch bevorzugter $0.5DPLn(i) < DPLn(j) < 5DPLn(i)$, insbesondere $0.7DPLn(i) < DPLn(j) < 3DPLn(i)$, am bevorzugtesten $0.7DPLn(i) < DPLn(j) < 1.5DPLn(i)$.

6. Polymermischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass $P(i)$ und/oder $P(j)$ mehrfach verzweigt sind, d.h. Zweige enthalten, die wiederum verzweigt sein können, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Länge der Kettensegmente zwischen benachbarten Verzweigungspunkten mit Zweigen von einem Polymerisationsgrad > 3 in der fully-extended Konformation

- a) $< 20Ln(i)$, vorzugsweise $< 15Ln(i)$, noch bevorzugter $< 10Ln(i)$, insbesondere $< 7Ln(i)$, am bevorzugtesten $< 3Ln(i)$ und/oder
- b) $> 0.1Ln(i)$, vorzugsweise $> 0.3Ln(i)$, noch bevorzugter $> 0.5 Ln(i)$, insbesondere > 0.7 , am bevorzugtesten $> 0.7Ln(i)$ ist.

7. Polymermischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass $P(i)$

- a) ein Homopolymer ist und aus folgender Gruppe ausgewählt ist: Polyolefine, insbesondere Polyethylen ($Ln(i) = 100 - 200\text{\AA}$), Polypropylen ($Ln(i) = \text{ca. } 125\text{\AA}$), Poly-1-butene ($Ln(i) = 100 - 125\text{\AA}$), Poly-3-methyl-1-butene ($Ln(i) = 60 - 120\text{\AA}$), Poly-4-methyl-1-pentene ($Ln(i) = 100 - 200\text{\AA}$), 1,4-

Polybutadiene, trans ($Ln(i) = 100 - 140\text{\AA}$); Polyvinylcyclohexan ($Ln(i) = \text{ca. } 220\text{\AA}$); Polystyrol ($Ln(i) = \text{ca. } 57\text{\AA}$); Polyvinylalkohol ($Ln(i) = 100 - 200\text{\AA}$); Polyvinylchlorid ($Ln(i) = 50 - 100\text{\AA}$); Polyacrylonitril ($Ln(i) = \text{ca. } 100\text{\AA}$); Polyacrylsäure ($Ln(i) = 100 - 200\text{\AA}$); Polytetrafluorethylen ($Ln(i) = \text{ca. } 50 - 250\text{\AA}$); Polyvinylidenfluorid ($Ln(i) = \text{ca. } 90\text{\AA}$); Polychlorotrifluoroethylen ($Ln(i) = 100 - 200\text{\AA}$); Poly-N-vinylcarbazol ($Ln(i) = 100 - 200\text{\AA}$); Polyoxymethylen ($Ln(i) = 65 - 90\text{\AA}$); Polyethylenoxid ($Ln(i) = \text{ca. } 100\text{\AA}$); Polyisobutenoxyd ($Ln(i) = \text{ca. } 77\text{\AA}$); Poly-3,3-bis(chloromethyl)oxacyclobutane ($Ln(i) = \text{ca. } 50\text{\AA}$); Poly-3-hydroxybutric acid ($Ln(i) = \text{ca. } 50\text{\AA}$); Polyethylenadipat ($Ln(i) = \text{ca. } 125\text{\AA}$); Polyethylensuberat ($Ln(i) = \text{ca. } 125\text{\AA}$); Polyethylensebacat ($Ln(i) = \text{ca. } 125\text{\AA}$); Polyhexamethylensebacat ($Ln(i) = \text{ca. } 80\text{\AA}$); Polydecamethylenester (Oxalsäure: $Ln(i) = \text{ca. } 104\text{\AA}$, Succinic acid: $Ln(i) = \text{ca. } 142\text{\AA}$, Glutaric acid: $Ln(i) = \text{ca. } 162\text{\AA}$, Adipinsäure: $Ln(i) = \text{ca. } 182\text{\AA}$, Acetic acid: ($Ln(i) = \text{ca. } 208\text{\AA}$, Sebacid acid: $Ln(i) = \text{ca. } 180\text{\AA}$, 1,16-Hexadecandicarboxysäure: $Ln(i) = \text{ca. } 120\text{\AA}$); Polyethylenterephthalat ($Ln(i) = \text{ca. } 120\text{\AA}$); Polybutylenterephthalat ($Ln(i) = \text{ca. } 70 - 200\text{\AA}$); Polynaphtalenterephthalat ($Ln(i) = \text{ca. } 70 - 200\text{\AA}$); Polyclycin ($Ln(i) = \text{ca. } 60\text{\AA}$); Poly-L-Prolin ($Ln(i) = \text{ca. } 159\text{\AA}$); Poly-L-Alanin ($Ln(i) = \text{ca. } 150\text{\AA}$); Poly-L-Glutaminsäure und Salze ($Ln(i) = 25 - 55\text{\AA}$ (beta-Form), $\text{ca. } 110\text{\AA}$ (alpha-Form)); Poly-L-Tyrosin ($Ln(i) = \text{ca. } 180\text{\AA}$); Poly-L-Lysin ($Ln(i) = \text{ca. } 150\text{\AA}$); Nylon ($Ln(i) = \text{ca. } 50 - 150\text{\AA}$), insbesondere Nylon 6 ($Ln(i) = 50 - 100\text{\AA}$), Nylon 7 ($Ln(i) = 50 - 100\text{\AA}$), Nylon 8 ($Ln(i) = 50 - 100\text{\AA}$), Nylon 6.6 ($Ln(i) = \text{ca. } 77\text{\AA}$), Nylon 6.12 ($Ln(i) = \text{ca. } 77\text{\AA}$); Poly-trans-Cyclodecen ($Ln(i) = 110 - 130\text{\AA}$); Poly-trans-cyclododecen ($Ln(i) = 95 - 125\text{\AA}$); Poly-p-xylylen ($Ln(i) = \text{ca. } 80\text{\AA}$); Polydipropylsiloxan ($Ln(i) = \text{ca. } 80\text{\AA}$); Polytetramethylsilphenylsiloxan ($Ln(i) = \text{ca. } 70\text{\AA}$).

b) ein Co-Polymer ist wobei mindestens eine Sequenz aus der Gruppe von Anspruch 7a) ausgewählt ist.

8. Polymermischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymermischung

- a) in Form einer Lösung hergestellt wird, wobei die Komponenten separat gelöst und dann gemischt werden oder gemeinsam gelöst und gemischt werden; oder
- b) in Form einer thermoplastischen Schmelze hergestellt wird, wobei die Komponenten separat plastifiziert und dann gemischt werden oder gemeinsam plastifiziert und gemischt werden;
- c) durch Gießtechniken oder durch ein thermoplastisches Verfahren wie Extrusion, Spritzguss, Kalandrierung, Blasformung, Spinnformung oder durch ein Gel-Spinning Verfahren geformt wird;
- d) gegebenenfalls durch ein Freeze-Thaw-Verfahren und/oder einer Wärmebehandlung behandelt wird;
- e) in Form von Granulat, Pellets, Pulver, Makro- oder Mirko-Fasern, als Dispersion oder Emulsion, als Film, Gussteil, Stranggusssteil, Extrudat, Thermoformteil et. vorliegt;
- f) für mindestens dieselben Anwendungen verwendet wird wie das Polymer P(i).

9. Polymermischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass P(i) ein Polyethylen ist und $Ln(i)$ etwa 100 bis 200Å beträgt, insbesondere das Polyethylen beispielsweise aus folgender Gruppe ausgewählt ist:

LDPE; LLDPE; HDPE; HMWPE; UHMWPE; Mischungen davon.

10. Polymermischung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass P(j) aus folgenden Gruppen ausgewählt ist:

- a) n-Alkane C_nH_{2n+2} ; Iso-Alkane C_n ; zyklische Alkane C_nH_{2n} mit $n > 14$, vorzugsweise $n > 20$, noch bevorzugter $n > 30$, insbesondere $n > 40$, am bevorzugtesten $n > 50$; Mischungen davon; oder
- b) Polyethylen-Wachse mit einem Schmelzbereich von $> 70^\circ C$, vorzugsweise $> 90^\circ C$, noch bevorzugter $> 110^\circ C$, insbesondere $> 120^\circ C$, am bevorzugtesten $> 126^\circ C$; Mischungen davon; oder
- c) vorwiegend aus $-(CH_2-CH_2)-$ Einheiten aufgebaute Moleküle oder Makromoleküle welche mehrfach verzweigt sind, wie beispielsweise hyperverzweigte Alphaolefine.
- d) Polyethylen-Wachse; Paraffine und Paraffin-Wachse mineralischen Ursprungs wie makrokristalline, intermediate oder mikrokristalline Paraffine, spröde, duktile, elastische oder plastische mikrokristalline Paraffine; Paraffine und Paraffin-Wachse synthetischen Ursprungs; Mischungen davon.

11. Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, dass $P(i)$ und $P(j)$ zwei verschiedene Polyvinylalkohole sind, $Ln(i)$ etwa 100 bis 200 Å beträgt und die Polymermischung gegebenenfalls noch einen dritten verschiedenen Polyvinylalkohol $P(k)$ aufweist.

12. Polymermischung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass für mindestens einen der Polyvinylalkohole $P(i)$, $P(j)$ und $P(k)$, vorzugsweise für alle drei Polyvinylalkohole

- a) der Hydrolysegrad in mol% $> 80\%$, vorzugsweise $> 87\%$, noch bevorzugter $> 98\%$, insbesondere $> 99\%$, am bevorzugtesten $> 99.5\%$, am insbesondersten $> 99.8\%$ ist; und/oder
- b) die Konformation vorwiegend ataktisch oder syndiotaktisch, vorzugsweise vorwiegend syndiotaktisch ist; und/oder

- c) der 1,2-Glycolgehalt G(i) in mol% im Bereich von 0 – 10%, vorzugsweise von 0 – 3%, insbesondere von 0 – 1.5%, noch bevorzugter von 0 – 0.7%, am bevorzugtesten von 0 – 0.3%, am insbesondersten von 0 – 0.1% liegt; und/oder
- d) die Anzahl an Kurzkettenverzweigungen pro Monomereinheit $< 10^{-2}$, vorzugsweise $< 10^{-3}$, insbesondere $< 10^{-4}$, noch bevorzugter $< 10^{-5}$, am bevorzugtesten $< 10^{-6}$ ist; und/oder
- e) die Herstellung des Polyvinylalkohols auf Basis von Monomeren der folgenden Gruppe erfolgt ist:

Vinylacetatderivate der Art $\text{CH}_2=\text{CHCOR}$, wobei R beispielsweise H, CH_3 , C_3H_7 , C_4H_9 , CClH_2 , CCl_3 , CF_3 $\text{C}_4\text{H}_5\text{F}_4$, $\text{C}_6\text{H}_7\text{F}_6$, oder C_6H_5 sein kann, bevorzugt sind dabei Vinylacetat und Vinylacetatderivate mit voluminöser Gruppe R wie Vinylchloroacetat, Vinyldichloroacetat, Vinylbromoacetat und insbesondere Vinyltrifluoroacetat; aliphatische Vinylsäureester wie beispielsweise Vinylformat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat und insbesondere Vinylpivalat; Vinylbenzoat; Vinylether; Divinylverbindungen; Acetaldehyde; und/oder

- f) die Hydrolyse des Polyvinylalkohol Vorläuferpolymers zum Polyvinylalkohol durch Alkoholyse oder Verseifung, insbesondere durch Verseifung erfolgte.

13. Polymermischung nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass für den Polyvinylalkohol P(i)

- a) das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades DPn(i) im Bereich von 700 – 50'000, vorzugsweise von 1000 – 50'000, insbesondere von 2000 – 50'000, noch bevorzugter von 3000 – 50'000, am bevorzugtesten von 5000 – 50'000 liegt; und/oder
- b) die Polydispersität Pd(i) im Bereich von 1 – 10, vorzugsweise von 1 – 5, insbesondere von 1 – 3.5, noch bevorzugter von 1 – 2.5, am bevorzugtesten von 1 – 2 liegt; und/oder

- c) die Anzahl an Langkettenverzweigungen pro Monomereinheit $< 10^{-2}$, vorzugsweise $< 5 \times 10^{-3}$, insbesondere $< 3 \times 10^{-3}$, noch bevorzugter $< 1 \times 10^{-3}$, am bevorzugtesten $< 5 \times 10^{-4}$ ist; und/oder
- d) das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades DPn(i) der Langketten im Bereich von 15 – 1000, vorzugsweise von 30 – 700, insbesondere von 50 – 500, noch bevorzugter von 70 – 300, am bevorzugtesten von 80 – 200 liegt; und/oder
- e) der Anteil p(i) in Gew.% am Gesamt-Polyvinylalkoholgehalt im Bereich von 30% $< p(i) < 99.5\%$, vorzugsweise von 50% $< p(i) < 99.0\%$, insbesondere von 65% $< p(i) < 98.5\%$, noch bevorzugter von 75% $< p(i) < 98.0\%$, am bevorzugtesten von 82% $< p(i) < 98\%$ liegt.

14. Polymermischung nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass für P(j)

- a) das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades DPn(j) im Bereich von 15 – 700, vorzugsweise von 30 – 600, insbesondere von 50 – 500, noch bevorzugter von 70 – 400, am bevorzugtesten von 80 – 300, am insbesondersten von 85 – 200 liegt; und/oder
- b) die Polydispersität Pd(j) im Bereich von 1 – 5, vorzugsweise von 1 – 3, insbesondere von 1 – 2, noch bevorzugter von 1 – 1.7, am bevorzugtesten von 1 – 1.5 liegt; und/oder
- c) die Anzahl an Langkettenverzweigungen pro Monomereinheit $< 10^{-2}$, vorzugsweise $< 10^{-3}$, insbesondere $< 10^{-4}$, noch bevorzugter $< 10^{-5}$, am bevorzugtesten $< 10^{-6}$ ist; und/oder
- d) der Anteil p(j) in Gew.% am Gesamt-Polyvinylalkoholgehalt im Bereich von 1% $< p(j) < 70\%$, vorzugsweise von 1.5% $< p(j) < 50\%$, insbesondere von 2%

$< p(j) < 35\%$, noch bevorzugter von $3\% < p(j) < 25\%$, am bevorzugtesten von $5\% < p(j) < 20\%$ liegt.

15. Polymermischung nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass für $P(k)$

- a) das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades $DP_n(k)$ im Bereich von 200 – 5000, vorzugsweise von 300 – 4000, insbesondere von 400 – 3000, noch bevorzugter von 500 – 2000, am bevorzugtesten von 700 – 1500 liegt; und/oder
- b) die Polydispersität $P_d(k)$ im Bereich von 1 – 20, vorzugsweise von 1 – 15, insbesondere von 1 – 10, noch bevorzugter von 1 – 5, am bevorzugtesten von 1 – 3 liegt; und/oder
- c) die Anzahl an Langkettenverzweigungen pro Monomereinheit im Bereich von $1 \times 10^{-4} – 5 \times 10^{-2}$, vorzugsweise von $3 \times 10^{-4} – 3 \times 10^{-2}$, insbesondere von $7 \times 10^{-4} – 1 \times 10^{-2}$, noch bevorzugter von $1 \times 10^{-3} – 1 \times 10^{-2}$, am bevorzugtesten von $2 \times 10^{-3} – 8 \times 10^{-3}$ liegt; und/oder
- d) das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades $DP_{nv}(k)$ der Langketten im Bereich von 15 – 1000, vorzugsweise von 30 – 500, insbesondere von 50 – 300, noch bevorzugter von 70 – 250, am bevorzugtesten von 80 – 200 liegt; und/oder
- e) der Anteil $p(k)$ in Gew.% am Gesamt-Polyvinylalkoholgehalt im Bereich von $1\% < p(k) < 70\%$, vorzugsweise von $1.5\% < p(k) < 50\%$, insbesondere von $2\% < p(k) < 35\%$, noch bevorzugter von $2.5\% < p(k) < 25\%$, am bevorzugtesten von $3\% < p(k) < 20\%$ liegt.

16. Polymermischung nach einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymermischung Lösungs- oder Quellungsmittel für Polyvinylalkohol aufweist, wobei dieses Lösungs- oder Quellungsmittel

- a) Wasser oder eine physiologische wässrige Lösung ist; oder
- b) ein Polyol und/oder Wasser ist und der Polyol beispielsweise aus folgender Gruppe ausgewählt wird:

Diethylenglycol; Ethylenglycol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol; 1-Methylethylenglycol; Triethylenglycol; Glycerin; Sorbitol; Maltitol; Mannitol; Pentamethylenglycol; Hexamethylenglycol; Tetramethylenglycol; 2,3-Butantriol; 1,3-Butantriol; 1,2,6-Hexantriol; Trimethylolpropan; Mischungen von Elementen dieser Gruppe;

- c) der Anteil des Lösungs- oder Quellungsmittels in Gew.% bezogen auf die Gesamtmischung im Bereich von 1% - 99%, vorzugsweise von 5% - 98%, insbesondere von 10% - 97%, noch bevorzugter von 30% - 97%, am bevorzugtesten von 60% - 95% liegt.

17. Polymermischung nach einem der Ansprüche 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet,
dass

- a) der Quellgrad der Polymermischung erhalten durch das Volumen einer in Wasser oder in physiologischer wässriger Lösung bis zum Gleichgewicht gequollenen Probe dividiert durch das Volumen der Probe vor der Quellung im Bereich von 1.001 – 10, vorzugsweise von 1.01 – 7, noch bevorzugter im Bereich von 1.1 – 6, insbesondere im Bereich von 1.2 – 4, am bevorzugtesten im Bereich von 1.3 – 3 liegt; und/oder
- b) der E-Modul der Polymermischung nach Quellung in Wasser oder in physiologischer wässriger Lösung bis zum Gleichgewicht in MPa im Bereich von 0.1 – 1000, vorzugsweise von 0.5 – 500, insbesondere von 1 – 300, noch bevorzugter von 2 – 200, am bevorzugtesten von 3 – 100 liegt; und/oder

- c) der Kompressions-Modul der Polymermischung nach Quellung in Wasser oder in physiologischer wässriger Lösung bis zum Gleichgewicht in MPa im Bereich von 0.1 – 1000, vorzugsweise von 0.5 – 500, insbesondere von 1 – 300, noch bevorzugter von 2 – 200, am bevorzugtesten von 3 – 100 liegt; und/oder
- d) die Festigkeit der Polymermischung nach Quellung in Wasser oder in physiologischer wässriger Lösung bis zum Gleichgewicht in MPa im Bereich von 0.1 – 1000, vorzugsweise von 0.5 – 500, insbesondere von 1 – 300, noch bevorzugter von 2 – 200, am bevorzugtesten von 3 – 100 liegt; und/oder

18. Polymermischung nach einem der Ansprüche 11 – 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymermischung in Form eines Gels für folgende Anwendungen eingesetzt werden kann

- a) Anwendungen bisheriger Polyvinylalkohol-Gele
- b) Release und/oder Controlled Release Systeme, insbesondere für pharmazeutische Wirkstoffe und/oder für in der Landwirtschaft benutzte Stoffe
- c) Anwendungen im Bereich des Tissue- und Scaffold Engineering
- d) Dermale Gele
- e) orthopädische Anwendungen, beispielsweise Ersatz für Knorpel, Ersatz für Bandscheiben.
- f) Mikrofilter wie bspw. für Trennung von Proteinen oder als Analytikgel.

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Polymermischungen enthaltend ein erstes Polymer P(i) und mindestens ein zweites kristallisierfähiges Polymer P(j), das aus denselben Monomereinheiten aufgebaut ist wie das erste Polymer, jedoch einen deutlich geringeren Polymerisationsgrad aufweist, wobei die Herstellungsbedingungen und die Strukturparameter (Polymerisationsgrad, Verzweigungsgrad, Länge der Verzweigungen et.) des ersten Polymers und des vorzugsweise linearen, mindestens einen zweiten Polymers, so aufeinander abgestimmt sind, dass bei der Herstellung der Polymermischung mindestens das zweite Polymer Ordnungsstrukturen wie etwa Kristallite bildet und diese Ordnungsstrukturen, beispielsweise durch Heterokristallisation mit Makromolekülen oder Sequenzen von Makromolekülen des ersten Polymers als Vernetzungspunkte eines zwei oder dreidimensionalen Netzwerks wirken. Das erste Polymer P(i) kann grundsätzlich ein beliebiges synthetisches Polymer sein, während das zweite Polymer P(j) sowohl synthetischen als auch natürlichen Ursprungs sein kann.